

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 924 165 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:

**23.06.1999 Patentblatt 1999/25**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C01B 17/38**

(21) Anmeldenummer: **98122604.6**

(22) Anmeldetag: **27.11.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **16.12.1997 DE 19755760**

(71) Anmelder:

**Degussa Aktiengesellschaft**

**60311 Frankfurt (DE)**

(72) Erfinder:

• **Maglera, Robert Dr.**

**60388 Frankfurt (DE)**

• **Alt, Christian**

**63571 Gelnhausen (DE)**

• **Rasig, Gerhard**

**60388 Frankfurt (DE)**

• **Münzenberg, Jörg Dr.**

**63457 Hanau (DE)**

• **Batz-Sohn, Christoph Dr.**

**63452 Hanau (DE)**

• **Goedecke, Ralf Dr.**

**63517 Rodenbach (DE)**

• **Deschler, Ulrich Dr.**

**63877 Sallauf (DE)**

• **Knapp, Volker**

**61440 Oberursel (DE)**

• **Rützel, Karl-Heinz**

**50354 Hürth (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem Natriumsulfid**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem Natriumsulfid durch Erhitzen von Natriumsulfid mit einem Wassergehalt von 35 bis 45% in einem Kontakttrockner unter Vakuum, wobei man die Temperatur des zu trocknenden Feststoffs von ca. 20°C am Feststoffeinlaß bis auf  $\geq 180^\circ\text{C}$  am Feststoffauslaß stetig erhöht.

**EP 0 924 165 A1**

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Herstellung von wasserfreiem Natriumsulfid durch Erhitzen von wasserhaltigem Natriumsulfid unter reduziertem Druck.

Aus dem Stand der Technik sind bereits Verfahren bekannt, um aus  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ein wasserfreies Natriumsulfid herzustellen.

Gemäß EP-B-0345 136 stellt man in der ersten Dehydratisierungsstufe das Monohydrat her. Für die Entwässerung benötigt man eine Zeit von 2 Stunden und mehr.

[0002] Das restliche, im Monohydrat enthaltene Wasser entfernt man dann bei einer Temperatur von 90 bis  $200^\circ\text{C}$  und einem reduzierten Druck von ca. 2,66 kPa (20 Torr) bis 66,5 kPa (500 Torr).

[0003] Ein ähnliches, zweistufiges Verfahren zur Herstellung von kristallinem wasserfreiem Natriumsulfid wird in der EP-B 0361 998 beschrieben.

[0004] Der Nachteil dieser bekannten Verfahren besteht darin, daß man die vollständige Umsetzung z. B. zum Monohydrat in der ersten Stufe abwarten muß (EP-B - 0345 136), bevor man diese Verbindung der zweiten Temperaturstufe zuführen kann.

[0005] Als auf dem Markt verfügbares Produkt findet man ein wasserhaltiges Natriumsulfid mit einem  $\text{Na}_2\text{S}$ -Anteil von insbesondere 60 bis 62 %. Nach stöchiometrischer Berechnung entspricht dies in etwa dem  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

[0006] Durch das Einleiten von Schwefelwasserstoff in konzentrierte Natronlauge entsteht bei Temperaturen über  $100^\circ\text{C}$  eine Natriumsulfidhydratschmelze mit einem Gehalt von ca. 60 % bis 62 %  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Diese wird auf ein Kühlband aufgetragen, auf dem sie erstarrt ( $T < 90^\circ\text{C}$ ). Nach der Zerkleinerung erhält man im allgemeinen einen schuppenförmiges Produkt, das dann marktüblich verfügbar ist.

[0007] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, mit dessen Hilfe man ein weitestgehend wasserfreies Natriumsulfid erhält.

[0008] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem Natriumsulfid durch Erhitzen von wasserhaltigem Natriumsulfid unter reduziertem Druck dadurch gekennzeichnet, daß man Natriumsulfid mit einem Wassergehalt von 35 bis 45 %, insbesondere 38 bis 40 % unter Mischen durch eine Vorrichtung fördert, in der die Temperatur des eingespeisten  $\text{Na}_2\text{S}$ -Hydrats (Produkttemperatur) von ca.  $20^\circ\text{C}$  am Ort der Feststoffeinspeisung auf  $\geq 180^\circ\text{C}$  am Feststoffauslaß stetig ansteigt, und gleichzeitig ein Unterdruck von  $< 20$  Torr eingehalten wird.

[0009] Auf diesem Weg verhindert man das unerwünschte Aufschmelzen des zu entwässernden Materials.

Bevorzugt wird während des Dehydratisierungsprozesses ein Druck  $< 11$  Torr eingehalten.

Für das erfindungsgemäße Verfahren setzt man vor allen Kontakttrockner ein.

[0010] Darunter versteht man Apparaturen, bei denen die Wärme von einer Heizfläche an den mit dieser in Kontakt befindlichen Feststoff übertragen wird.

[0011] Dazu gehören beispielsweise Schaufeltrockner und Tellerrockner, wobei erstere im allgemeinen diskontinuierlich und letztere kontinuierlich betrieben werden.

[0012] Als besonders geeignet haben sich Tellerrockner erwiesen, die senkrecht installiert werden.

[0013] In diesen Apparaten werden die von oben nach unten angeordneten Teller in drei und mehr Tellerpakete unterschiedlicher Temperaturzonen zusammengefaßt. Die Feststofftemperatur im ersten Paket hinter dem Ort der Feststoffeinspeisung liegt dabei zwischen 20 und  $70^\circ\text{C}$ , die Feststofftemperatur (Produkttemperatur) vor dem Feststoffauslaß beträgt mehr als  $180^\circ\text{C}$ .

[0014] Bevorzugt setzt man das wasserhaltige  $\text{Na}_2\text{S}$  in Schuppen-, Plättchen- oder Flakesform mit einer Kantenlänge von 5 bis 8 mm ein.

[0015] Erfindungsgemäß gelingt es, die Verweilzeit des zu dehydratisierenden Natriumsulfids im Trocknungsvorgang im Vergleich zum Stand der Technik deutlich zu reduzieren und ein Verfahren zur Dehydratisierung zur Verfügung zu stellen, das diskontinuierlich und bevorzugt kontinuierlich durchzuführen ist.

Insbesondere bei Einsatz eines kontinuierlich betriebenen Vakuum-Tellerrockners erhält man so ein wasserfreies Natriumsulfid mit einem Gehalt von mindestens 98, bevorzugt 99 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{S}$  bereits nach Verweilzeiten im Trockner von  $\geq 90$  min.

### Beispiel

[0016] Ein Massenstrom von 300 bis 400 kg/h  $\text{Na}_2\text{S}$  mit einem Wasseranteil von 38 bis 40 Gew.-% in Schuppenform mit einer Kantenlänge der Schuppen von 5 bis 8 mm wird in einen Vakuum-Tellerrockner eingespeist, in dem ein Vakuum von  $< 15$  mbar gehalten wird.

[0017] Das Rohprodukt durchläuft diesen Trockner mäanderförmig von oben nach unten, wird dabei aufgeheizt und gibt das als Hydrat gebundene Wasser ab.

Folgende Randbedingungen gelten:

[0018]

Die einzelnen Heizzeller werden zu drei Tellerpaketen zusammengefaßt, wobei die Feststofftemperatur im obersten Tellerpaket von ca.  $20^\circ\text{C}$  auf ca.  $70^\circ\text{C}$  ansteigt und die Temperatur des Feststoffs bei Austritt am Feststoffauslaß am Ende des dritten Pakets bei  $\geq 180^\circ\text{C}$  liegt. Die Durchlaufzeit durch den Trockner beträgt  $\geq 90$  min.

[0019] Die Ausgangsverbindungen bzw. die abtrocknenden Produkte werden auf den Tellern regelmäßig umgeschichtet.

[0020] Man erhält auf diesem Weg ein Produkt mit

einem Gehalt von mehr als 99 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{S}$ .

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem Natriumsulfid durch Erhitzen von wasserhaltigem Natriumsulfid unter reduziertem Druck  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man Natriumsulfid mit einem Wassergehalt von 35 bis 45 % unter Mischen durch eine Vorrichtung fördert, in der die Produkttemperatur von ca. 20 ° C am Ort der Feststoffeinspeisung auf  $\geq 180$  ° C am Feststoffauslaß stetig ansteigt, wobei gleichzeitig ein Unterdruck von  $<20$  Torr, bevorzugt  $<11$  Torr eingehalten wird. 5 10 15
2. Verfahren gemäß Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man als Vorrichtung einen Kontakttrockner einsetzt. 20
3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man einen Schaufeltrockner einsetzt. 25
4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man als Vorrichtung einen Teller Trockner einsetzt. 30
5. Verfahren gemäß Anspruch 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man die Teller in 3 oder mehr Temperaturzonen zugeordneten Pakete zusammenfaßt, wobei die Produkttemperatur im ersten Paket (hinter dem Ort der Feststoffeinspeisung) zwischen 20 und 70 ° C liegt und die Produkttemperatur vor dem Feststoffauslaß mehr als 180 ° C beträgt. 35 40
6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man das wasserhaltige Natriumsulfid in zerkleinerter Form, bevorzugt in Schuppen-, Plättchen- oder Flakesform mit Kantenlänge von 5 bis 8 mm einsetzt. 45
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man ein wasserfreies Natriumsulfid mit einem Gehalt von mindestens 98, bevorzugt 99 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{S}$ , erzeugt. 50
8. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man das Verfahren kontinuierlich durchführt. 55
9. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man das Verfahren diskontinuierlich durchführt.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 98 12 2604

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D, Y	EP 0 345 136 A (SANKYO KASEI KK) 6. Dezember 1989 * das ganze Dokument *	1-9	C01B17/38
Y	JAN Y ANDERSSON, MICHAEL AZOULAY: "Mechanisms and Kinetics of the Thermal Decomposition of Sodium Sulphide Pentahydrate under Controlled Water Vapour Pressure" J. CHEM. SOC. DALTON TRANS., 1986, Seiten 469-475, XP002094813 * Seite 471, Spalte 1, Absatz 5; Abbildungen 1,3 *	1-9	
D, A	EP 0 361 998 A (SANKYO KASEI KK) 4. April 1990 * das ganze Dokument *	1-5, 7-9	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 012 (M-269), 19. Januar 1984 & JP 58 175751 A (HITACHI ZOSEN KK), 15. Oktober 1983 * Zusammenfassung *	2-5, 8, 9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C01B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechercher DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 4. März 1999	Prüfer Siebel, E
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03/87 (P4/C02)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 12 2604

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-03-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0345136 A	06-12-1989	JP 2051404 A	21-02-1990
		JP 5012285 B	17-02-1993
		DE 68913361 D	07-04-1994
		DE 68913361 T	01-06-1994
		ES 2049833 T	01-05-1993
		US 5173088 A	22-12-1992
EP 0361998 A	04-04-1990	JP 2059406 A	28-02-1990
		JP 5012284 B	17-02-1993
		DE 68919793 D	19-01-1995
		DE 68919793 T	27-04-1995
		ES 2064471 T	01-02-1995
		US 5071632 A	10-12-1991

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82